

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-145252

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFD	9267-4F		
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
C 0 8 L 67/02	LPD			
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-293139

(22) 出願日 平成5年(1993)11月24日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 南平 幸彦

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72) 発明者 久保 耕司

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72) 発明者 鬼塚 進

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム

(57) 【要約】

【目的】 金属缶のレトルト殺菌処理時に白斑（レトルトブラッシング）や白粉斑（オリゴマー析出）の発生がなく、金属缶蓋、特にその外面に貼合せ被覆している透明フィルムを提供する。

【構成】 エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物からなる透明フィルムであって、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～130℃、130℃に於ける半結晶化時間が100秒以下、二次転移点が40℃以上、かつ融点が260℃以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物からなる透明フィルムであって、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～130℃、130℃に於ける半結晶化時間が100秒以下、二次転移点が40℃以上、かつ融点が260℃以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【請求項2】 金属缶蓋外面を貼合せ被覆する請求項1記載の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【請求項3】 エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物からなる透明フィルムであって、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～130℃、130℃に於ける半結晶化時間が100秒以下、二次転移点が40℃以上、かつ融点が260℃以下であり、そしてフィルム中の3量体オリゴマー量が0.8重量%以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムに関し、更に詳しくは金属缶レトルト時に白斑や白粉斑の発生しない金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 コーヒー、紅茶などの各種飲料及び食品用の金属缶は、通常、レトルト殺菌処理を行うが、この処理時に缶に陰圧がかかる。この陰圧は缶変形をもたらすことがあるため、金属缶は厚さの厚いティンフリースチールなどで作られる。かかる金属缶は、通常、製造の容易さの点から、缶胴及び天地蓋からなるスリーブ缶、又は缶胴と蓋よりなるツープース缶として形成される。

【0003】 一方、金属缶の腐食を防止するために、従来の塗装に代えて熱可塑性樹脂フィルムを缶表面に貼合せ被覆することが試みられており、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するとして注目され、これをベースとしたいくつかの提案がされている。すなわち、

（A） 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルの接着層を介して金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開昭56—10451号、特開平1—192546号）。

（B） 非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開平1—192545号、特開平2—57339号）。

（C） 低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる（特開昭64—22530号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかる従来のポリエステルフィルムを融着積層させた、スリーブ缶の天地蓋では、レトルト殺菌処理（通常120～130℃のスチーム処理）時に、該缶の地蓋に水滴が付着し、積層時に溶融して非晶状態となったフィルムまたはその表面層が該水滴付着部分で結晶化して、白斑が発生する。また、この殺菌処理時にフィルム中より3量体を主成分とするオリゴマーが析出し、白粉斑として付着する。これらの現象は、レトルトブラッシング又はミルクキーチェンジと呼ばれるが、商品的美観を害するため、非常に嫌われており、このような現象の起らないフィルム、中でも天地蓋外面被覆のフィルムの開発が強く望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明らは、このようなレトルトブラッシング又はミルクキーチェンジが起らない金属缶蓋貼合せ被覆ポリエステルフィルムを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0006】 すなわち、本発明は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物からなる透明フィルムであって、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～130℃、130℃に於ける半結晶化時間が100秒以下、二次転移点が40℃以上、かつ融点が260℃以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【0007】 本発明においてポリエステル（I）は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはブタンジオール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができるが、結晶性ポリエステルであることが好ましい。

【0008】 また、本発明においてポリエステル（II）は、ブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーでの共重合成分は、酸成分でもアルコ

ール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示でき、また共重合アルコール成分としてはエチレングリコール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0009】ポリエステル(Ⅰ)及びポリエステル(Ⅱ)がコポリマーである場合の共重合成分の割合は、それらの種類にもよるが、結果として、後述する結晶化温度、半結晶化時間、二次転移点及び融点を満足するようにするのが好ましい。また、ポリエステル(Ⅰ)とポリエステル(Ⅱ)の配合割合も後述する結晶化温度、半結晶化時間、二次転移点及び融点を満足すれば、特に限定されるものではないが、加工性、耐熱性、耐衝撃性等の点で、ポリエステル(Ⅰ) 80~30重量%、ポリエステル(Ⅱ) 20~70重量%の割合で配合するのが好ましい。特にポリエステル(Ⅰ) 70~40重量%、ポリエステル(Ⅱ) 30~60重量%の割合で配合するのが好ましい。

【0010】本発明におけるポリエステル(Ⅰ)及びポリエステル(Ⅱ)は、それぞれその製法によって限定されることはない。例えば、テレフタル酸、エチレングリコール(又は1, 4-ブチレングリコール)及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法、或いはジメチルテレフタレート、エチレングリコール(又は1, 4-ブチレングリコール)及び共重合成分をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合させて共重合ポリエステルとする方法、が好ましく用いられる。

【0011】かくして得られた熔融重合のポリエステルは、更に、固相重合させて重合度をより一層上げたポリエステルとするのが、オリゴマーによる白色斑を防止する点で好ましい。

【0012】本発明におけるポリエステル組成物には、通常4 μ m以下の滑剤を添加する。この滑剤は無機、有機系の如何を問わないが、無機系が好ましい。無機系滑剤としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機系滑剤としては架橋シリコン粒子、架橋ポリスチレン粒子等が例示できる。滑剤の平均粒径が大きすぎる場合は、粗大粒子(例えば10 μ m以上の粒子)が起点となり、ピンホールを生じたり、場合によっては製膜時に破断するので、好ましくない。特に、平均粒径1.5 μ m以下の真球状シリカが好適である。もっとも、二酸化チタン、炭酸カルシウムや硫酸バリウム等については添加量が多す

ぎると、フィルム全体に白色を呈するので数%以下の添加量にすることが必要である。

【0013】またポリエステルの製造において、結晶化速度を早める目的で、例えばモンタン酸ナトリウム、TALC(滑石)、ステアリン酸バリウム等の結晶化核剤を添加することも好ましいことである。

【0014】ポリエステルの製造においては、必要に応じ、他の添加剤例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤も添加することができる。

【0015】本発明の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムは、上記ポリエステル(Ⅰ)とポリエステル(Ⅱ)とを配合したポリエステル組成物からなると共に、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65~130℃、130℃に於ける半結晶化時間が100秒以下、好ましくは60秒以下で、二次転移点が40℃以上、好ましくは45℃以上、かつ融点が260℃以下であることが必要である。

【0016】この結晶化温度が65℃未満では、製膜、特に逐次二軸延伸が困難で破断し易くなる。一方、結晶化温度が130℃を超えると、金属板に融着したフィルムの結晶化速度が極端に遅く、フィルムは未延伸状態で脆化しやすい。

【0017】半結晶化時間が100秒を超えると、レトルト殺菌処理時の水滴の付着斑により、結晶化に差を生じ、金属板に融着したフィルムに白斑を生じる。そして、半結晶化時間が100秒以下であると、レトルト殺菌処理時のポリマーの結晶化速度が早く、フィルム中に微小結晶が多数生成し、その結果、白斑(レトルトブラッシング現象)が大幅に改善される。

【0018】また、二次転移点が40℃未満の場合は、水分がフィルムを透過し易くなり、金属板に錆が発生するおそれが生ずる。更に、製膜時に粘着が発生し、取扱性が悪化する。二次転移点は、通常45~70℃が適当である。

【0019】融点については、260℃を超えると、フィルムを金属板に融着積層させるときの接着性が低下するので不適当である。金属板への接着処理の容易さの点から、融点は230~260℃であることが好ましい。また、ポリエステル組成物は、ポリエステル(Ⅱ)成分により、205~220℃の範囲に吸熱ピーク又は変曲点を有する。

【0020】ここで、ポリエステル組成物の融点は、Du Pont Instruments 910 DSCを用い、20℃/分の速度で昇温して、融解ピークを求めることにより測定する。また、結晶化温度、二次転移点及び吸熱ピーク又は変曲点は、20℃/分の速度で昇温して、290℃で3分間保持した後、急冷し再度20℃/分の速度で昇温して転移点、結晶化ピーク及び吸熱ピーク又は変曲点を求めることにより測定する。尚、サンプル量は約15mgとする。

【0021】前記ポリエステル組成物よりなるフィルム

は、その中に含有される3量体オリゴマーの量が、0.8wt%以下であることが好ましい。このオリゴマーの含有量が0.8wt%を超えると、レトルト処理時等の加熱によりオリゴマーがフィルム表面に析出し、白粉斑を生じたり、レトルト処理冷却水を汚すことになるが、このオリゴマー含有量が0.8wt%以下であると、白粉斑や、冷却水の汚染は生じない。

【0022】ここで、オリゴマーの含有量はフィルムをヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合物よりなる溶媒で溶解後、GPCで分析し、測定する。

【0023】かかるポリエステル組成物を常法により溶融押出しダイから吐出してフィルム状に成形し、次いで二軸延伸熱固定して二軸配向フィルムとする。二軸配向の割合は、面配向係数が0.1以上となる範囲が好ましい。面積延伸倍率では9倍以上が好ましい。二軸配向フィルムはバランスタイプが好ましい。

【0024】ここで、面配向係数とは、以下の式により定義されるものである。

【0025】

$$【数1】 f = \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z$$

上記式において、f：面配向係数、 n_x 、 n_y 、 n_z ：それぞれ、フィルムの横、縦、厚さ方向の屈折率である。

【0026】なお、屈折率は以下のようにして測定する。

【0027】アッペの屈折計の接眼側に偏光板アナライザーを取り付け、単色光NaD線で、それぞれの屈折率を測定する。マウント液はヨウ化メチレンを用い、測定温度は25℃である。

【0028】本発明の透明フィルムは、厚みが6～20μmであることが好ましい。

【0029】本発明の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムは前記二軸配向フィルムを金属板に貼合せて蓋を作ることによって形成されるが、該二軸配向フィルムは金属板に貼合せるには、例えば、金属板を加熱しておき、フィルムを貼合せた後、急冷し、金属板に接するフィルムの少なく

とも表層部（薄膜部）を溶融非晶化して融着される方法などを用いることが好ましい。

【0030】本発明の透明フィルムは、スリーピース缶の天地蓋やツーピース缶の蓋に貼合せ被覆させるが、特に好ましくは該蓋の缶外面に貼合せ被覆させる。

【0031】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をさらに説明する。

【0032】【実施例1】平均粒径1.5μmの真球状シリカを含有し、固有粘度が0.8でオリゴマー量が1.0wt%のポリエチレンテレフタレートと固有粘度が1.1で、オリゴマー量が0.3wt%のポリブチレンテレフタレートとを50：50の重量比で配合してポリエステル組成物を調整した。

【0033】このポリエステル組成物を290℃で溶融押出し、急冷固化して未延伸フィルムを得、次いでこの未延伸フィルムを縦方向に延伸温度72℃、延伸倍率3.6倍で延伸し、続いて横方向に延伸温度85℃、延伸倍率3.6倍で延伸し、その後190℃で熱固定して厚み12μmの二軸配向フィルムを得た。このフィルムの面配向係数は0.156で、二次転移点(T_g)は48℃、結晶化温度(T_{cc})は86℃、かつ融点(T_m)は252℃でかつ30℃に於ける半結晶化時間は5秒あった。

【0034】得られた二軸配向フィルムを200℃に加熱したティンフリースチール（厚み250μm）に貼合せ、冷却した後、レトルト処理の評価を行った。その結果、表1に示すように、白斑及び白粉斑もなく、3ピース缶の蓋外面用のフィルムとして十分に品位を満足するものであった。

【0035】【実施例2～10、比較例1～9】実施例1のポリエステル組成物のかわりに表1に示す組成のポリエステル組成物を用い、表1に示す条件により二軸延伸を行って表1に示す特性の二軸配向フィルムを得た。

【0036】

【表1】

	ポリエステル (I)			ポリエステル (II)			製膜条件				ポリエステル組成物					レトルト処理		備考
	IV	オリゴマー濃 (wt%)	配合割合 (wt%)	IV	オリゴマー濃 (wt%)	配合割合 (wt%)	繰延伸温度 (°C)	繰延伸速度 (°C)	熱固定温度 (°C)	Tg (°C)	Tcc (°C)	半結晶化時間 (sec)	Tm (°C)	IV	Ns	白濁	白粉斑	
実施例 1	0.81	1.0	50	1.12	0.3	50	72	85	190	48	86	8	250	0.74	0.180	◎	◎	ポリエステル (I): PET
" 2	0.81	1.0	50	0.89	0.7	50	72	85	190	48	85	6	251	0.72	0.158	◎	○	PET
" 3	0.64	1.5	50	0.89	0.7	50	72	85	190	48	85	5	251	0.71	0.157	◎	△	ポリエステル (II): PBT
" 4	0.81	1.0	50	1.12	0.3	40	76	98	190	50	103	30	252	0.73	0.157	○	◎	
" 5	0.64	1.5	50	0.89	0.7	40	76	98	190	50	101	25	253	0.70	0.155	◎	△	
" 6	0.81	1.0	70	1.12	0.3	30	80	100	190	61	125	60	253	0.71	0.151	△	○	
比較例 1	0.64	1.5	70	0.89	0.7	30	80	100	190	61	120	40	254	0.89	0.152	○	×	
" 2	0.81	1.0	80	1.12	0.3	20	82	110	190	66	135	100	254	0.71	0.150	×	△	
" 3	0.64	1.5	80	0.89	0.7	20	82	110	190	66	130	80	255	0.68	0.152	△	×	
" 4	0.81	1.0	40	1.12	0.3	60	68	80	190	46	84	5	241	0.75	0.164	◎	◎	
実施例 7	0.64	1.5	40	0.89	0.7	60	68	80	190	46	83	4	242	0.74	0.162	◎	△	
" 8	0.81	1.0	30	1.12	0.3	70	65	65	190	40	66	4	220	0.70	0.165	◎	◎	
" 9	0.64	1.5	30	0.89	0.7	70	65	65	190	40	66	3	221	0.75	0.165	◎	○	
比較例 5	0.81	1.0	20	1.12	0.3	80	製膜不能											
" 6	0.64	1.5	20	0.89	0.7	80												
" 7	0.64	1.5	100	—	—	0	100	110	190	74	150	300	256	0.61	0.145	×	×	ポリエステルとして使用可能
" 8	0.81	1.0	100	—	—	0	100	110	190	74	145	400	255	0.64	0.143	×	◎	
実施例 10	0.64*	1.0	80	1.12	0.3	20	75	100	190	53	119	50	241	0.63	0.156	○	△	
比較例 9	0.64*	1.0	100	—	—	0	75	100	190	54	132	110	247	0.62	0.154	×	×	

【0037】なお、表中のレトルト処理における白斑及び白粉斑は、下記の方法で評価した。

【0038】フィルム積層金属板について130℃で30分間のレトルト処理を行い、白斑及び白粉斑の外観の変化を観察する。

【0039】白斑：

◎……外観変化なし

○……外観にかすかにくもりあり

×……白斑（ブラッシング）発生

××……白斑に加え表面にざらつき発生
白粉斑：

◎……外観変化なし

○……指紋あとにかすかにくもりあり

×……指紋あとに白粉斑が認められる

××……全面に白粉斑が発生

【0040】また、表中の固有粘度（IV）は溶媒にO

ークロロフェノールを用い、35℃で測定を行った。

【0041】また、半結晶化時間は(株)コタキ製作所のポリマー結晶化速度測定装置MK-701を用い、脱偏光法により測定した。

【0042】表1の結果から、本発明のフィルムには、白斑や白粉斑が発生しないことがわかる。

【0043】

【発明の効果】本発明の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムは、レトルト殺菌処理時に白斑(レトルトブラッシング)や白粉斑(オリゴマー析出)が発生せず、ボイドがなく、製品の美観を害することがない。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 欣治
神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝
人株式会社相模原研究センター内